

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-212025

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

C08L 21/00

B60C 13/00

C08K 3/04

(21)Application number : 05-023649

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 19.01.1993

(72)Inventor : MISONO SHINJI

## (54) RUBBER COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a rubber composition, capable of reducing a ply loose phenomenon, excellent in reinforcing and low heat buildup properties, elongation, safety and durability and suitable as tire carcasses, etc., by blending specific furnace carbon black with a rubber component in a specified proportion.

CONSTITUTION: This rubber composition is obtained by blending (A) 100 pts.wt. rubber component with (B) 35-100 pts.wt. furnace carbon black, belonging to a hard-based region having 60-110m<sup>2</sup>/g CTAB specific surface area, 50-90ml/100g DBP oil absorption and having selective characteristics of formulas I to III [N<sub>2</sub>SA is the nitrogen adsorption specific surface area (m<sup>2</sup>/g); IA is the iodine adsorption (mg/g); Tint is the specific tinting strength (%) based on the reference sample IRB#3; the blackness is the blackness degree (%) based on the reference sample IRB#2; Dst is the Stokes mode diameter of a carbon black aggregate measured with a disk centrifuge device (DCF); ΔDst is the half-width of the Stokes diameter.

$$5 \leq N_2 SA - IA \leq 1.5$$

I

$$Tint \geq (\text{ブラックネス} + 2.6)$$

II

$$0.60 \leq \Delta Dst / Dst \text{ (ナード径)} \leq 0.75$$

III

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3283942

[Date of registration] 01.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-212025

(43)公開日 平成 6 年(1994) 8 月 2 日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 21/00	K C T	7211-4 J		
B 6 0 C 13/00		8408-3 D		
C 0 8 K 3/04		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-23649

(22)出願日 平成 5 年(1993) 1 月 19 日

(71)出願人 000219576

東海カーボン株式会社

東京都港区北青山 1 丁目 2 番 3 号

(72)発明者 味曾野 伸司

静岡県御殿場市川島田929-18

(74)代理人 弁理士 高畑 正也

(54)【発明の名称】 ゴム組成物

(57)【要約】

【目的】 苛酷な走行条件においてブライルース現象を効果的に軽減し得る高度の補強性、伸び率および低発熱性を兼備したタイヤカーカス用として好適なゴム組成物を提供する。

【構成】 C T A B比表面積が60~110m<sup>2</sup>/g、D B P吸油量が50~90ml/100g のハード系領域に属し、かつ下記

(1)~(3) の選択的特性を有するファーネスカーボンブラックをゴム成分 100重量部に35~100 重量配合してなるゴム組成物。

(1)  $5 \leq N_2 S A$  (窒素吸着比表面積) -  $I A$  (沃素吸着量)  $\leq 15$

(2)  $Tint(着色力) \geq (ブラックネス + 26)$

(3)  $0.60 \leq \Delta Dst / Dst$  モード径  $\leq 0.75$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 C T A B比表面積が $60 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $50 \sim 90 \text{ ml}/100\text{g}$ のハード系領域に属し、かつ下記の関係式(1)～(3)による選択的特性を有するファーンエスカーボンブラックを、ゴム成分100重量部に対し35～100重量部の割合で配合してなることを特徴とするゴム組成物。

$$(1) \quad 5 \leq N_2 \text{ SA} - I A \leq 15$$

$$(2) \quad T_{int} \geq (\text{ブラックネス} + 26)$$

$$(3) \quad 0.60 \leq \Delta D_{st} / D_{st} \text{モード径} \leq 0.75$$

但し、(1)式の $N_2 \text{ SA}$ は窒素吸着比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )、 $I A$ は沃素吸着量( $\text{mg}/\text{g}$ )を指す。(2)式の $T_{int}$ は基準試料IRB#3に対する比着色力(%)、ブラックネスは基準試料IRB#2に対する黒色度(%)を示す。また、(3)式の $D_{st}$ モード径はディスクセントリフュージ装置(DCF)により測定されるカーボンブラックアグリゲートのストークスモード径、 $\Delta D_{st}$ は同ストークス径分布の半値幅を示す。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、タイヤカーカス用としてブライルース現象を効果的に軽減することができる新規特性のゴム組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ゴム補強用のファーンエスカーボンブラックには粒子性状に応じた多数の品種があり、通常、平均粒子径、比表面積、ストラクチャーなどの特性に基づいて分類されている。そして、これら品種特性は配合ゴムの諸性能を決定付けるための主要な因子となることから、ゴム成分への配合に当たっては、部材用途に適合する品種特性のカーボンブラックを選定使用する手段が慣用されている。例えば、タイヤカーカス部位はタイヤの受ける荷重、衝撃および充填空気圧などに耐えなければならないために高い抗張積(伸び)が要求されるが、この用途に対しては基本粒子径が比較的小さく、ストラクチャーの低いN219(ISAF-L5)やN326(HAF-L5)などのハード系カーボンブラックが選択的に使用されている。

【0003】近年、トラック、バス用の大型タイヤにも高速耐久性が強く要求されるようになり、タイヤ構造のラジアル化が進むとともに、カーカスコードにはポリエステル、スチールのような高弾性率のコード類が使用されている。このため、走行時におけるコード間の伸縮や接地時におけるコード方向の剪断歪みが大きくなってカーカスブライのゴム部分に亀裂、破壊が生じるようになり、その結果ブライルース現象に至るケースが多くなってきている。一般に、このブライルース現象を軽減するには、走行時の発熱によるゴムの熱老化を防ぎ、同時に繰返し歪みによる疲労老化を低下させることが有効とされている。ゴム組成物の発熱性を抑制するためには、

粒子径が大きく比表面積の小さいカーボンブラックの配合が効果的であるが、この種のソフト系カーボンブラックは補強性に劣る関係で破断強度が損なわれ、カーカスコードとゴムとの間に剥離現象を生じて耐久性が維持できなくなる。

【0004】本出願人は、このような背反的なゴム性能を配合カーボンブラックの特性面、とくに粒子径、比表面積、ストラクチャー等の基本特性に加えて一層ミクロな選択的特性を付加することによって両立させる研究を系統的に継続しており、既下記のような開発提案をおこなっている。

(1) ブライルース現象を軽減する高度の補強性能および伸びと低発熱性を同時に配合ゴムに付与するための、窒素吸着比表面積( $N_2 \text{ SA}$ )が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、DBP吸油量が $60 \sim 90 \text{ ml}/100\text{g}$ のハード系領域に属し、真比重値が $[1.8379 - 0.0006 \times (N_2 \text{ SA})]$ 式から算出される値以下の選択的特性をもつタイヤカーカス用ファーンエスブラック(特公平1-54376号公報)。

(2) 同様に窒素吸着比表面積( $N_2 \text{ SA}$ )が $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上でDBP吸油量が $60 \sim 90 \text{ ml}/100\text{g}$ のハード系に属し、アグリゲート粒間ボアモード半径が $[43.3524 - 0.1892 \times (N_2 \text{ SA})]$ 式により算出される値以下の選択的特性を有するカーボンブラックを配合した高度の破断強度および伸びと低発熱性を兼備するゴム組成物(特願平4-84649号)。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】これら先行技術によればタイヤカーカス用として好適なゴム組成物を得ることができる。しかし、近時のタイヤ使用状況はますます苛酷化しており、タイヤカーカス用のゴム組成物に対しても一層の低発熱性とより高度の破断強度および伸び率を同時に付与し得るカーボンブラックの開発が引き続き求められているのが現状である。

【0006】本発明は、このような要請に基づき従来技術とは異なるカーボンブラックの粒子コロイダル性状と配合ゴム性能との技術的因果関係を解明して開発に至ったもので、その目的は、苛酷な走行条件においてブライルース現象を効果的に軽減することができる高度の補強性、伸び率および低発熱性を兼備するタイヤカーカス用として好適なゴム組成物を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するための本発明によるゴム組成物は、C T A B比表面積が $60 \sim 110 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が $50 \sim 90 \text{ ml}/100\text{g}$ のハード系領域に属し、かつ下記の関係式(1)～(3)による選択的特性を有するファーンエスカーボンブラックを、ゴム成分100重量部に対し35～100重量部の割合で配合してなることを構成上の特徴とする。

$$(1) \quad 5 \leq N_2 \text{ SA} - I A \leq 15$$

$$(2) \quad T_{int} \geq (\text{ブラックネス} + 26)$$

(3)  $0.60 \leq \Delta D_{st} / D_{st}$ モード径  $\leq 0.75$

但し、(1) 式の  $N_2 SA$  は窒素吸着比表面積 ( $m^2/g$ )、 $IA$  は沃素吸着量 ( $mg/g$ ) を指す。(2) 式の  $T_{int}$  は基準試料 I R B #3 に対する比着色力 (%)、ブラックネスは基準試料 I R B #2 に対する黒色度 (%) を示す。また、(3) 式の  $D_{st}$  モード径はディスクセントリフュージ装置 (DCF) により測定されるカーボンブラックアグリゲートのストークスモード径、 $\Delta D_{st}$  は同ストークス径分布の半値幅を示す。

【0008】上記構成によるファーンエスカーボンブラックの各特性には、以下の測定方法によって得られる値が用いられる。

CTAB 比表面積 (CTAB) ; ASTM D3765-89 "Standard Test Method for Carbon Black-CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) Surface Area" による。この方法による I R B #6 の CTAB 比表面積測定値は、 $77 m^2/g$  である。

DBP 吸油量 (DBP) ; JIS K6221 (1982) 「ゴム用カーボンブラックの試験方法」6・1・2 項、吸油量 A 法による。この方法による I R B #6 の DBP 吸油量は、 $99.0 ml/100g$  である。

$N_2 SA$  (窒素吸着比表面積) ; ASTM D3037-88 "Standard Test Method for Carbon Black-Surface Area by Nitrogen Absorption" Method B による。この方法による I R B #6 の  $N_2 SA$  測定値は、 $76 m^2/g$  である。

$IA$  (沃素吸着量) ; JIS K6221 (1982) 「ゴム用カーボンブラックの試験方法」6・1・1 項による。この方法による I R B #6 の  $IA$  測定値は、 $80 mg/g$  である。

【0009】 $T_{int}$  (比着色力) ; JIS K6221 (1982) 「ゴム用カーボンブラックの試験方法」6・1・3 項に従い、基準試料を I R B #3 として測定する。この方法による I R B #6 の  $T_{int}$  値は、 $100\%$  である。

ブラックネス (Blackness) ; 粒度  $149 \mu m$  以下の乾燥カーボンブラック試料  $0.500 g$  を秤量し、ガラス板上で亜麻仁油を滴下しながら十分に練り合わせたのち、ペーストをフーパーマラー上で荷重  $15 lb$  で  $25 \times 5$  回混練して測定ガラス板面に薄膜として形成する。予め基準試料 I R B #2 について形成した薄膜上にデンシクロンヘッドを置いて  $50\%$  に設定し、ヘッドを少なくとも 3 箇所移動させたときのメーター値が  $49.5 \sim 50.5\%$  になることを確認する。この状態で試料カーボンブラックの薄膜上にヘッドを置き、メーター値を読み取る。ヘッドは 5 箇所移動し、その平均値を測定値として下式によりブラックネスを算出する。

ブラックネス  $= 50 / T \times 100$

但し、 $T$  は試料カーボンブラックの測定値、 $100$  は基準試料 I R B #2 のブラックネス、 $50$  は基準試料 I R B #2 薄膜の設定値である。この方法による I R B #6 のブラ

ックネスは、 $92\%$  である。

【0010】 $D_{st}$  モード径、 $\Delta D_{st}$  ; 乾燥カーボンブラック試料を少量の界面活性剤を含む  $20 vol\%$  エタノール水溶液と混合してカーボンブラック濃度  $50 mg/l$  の分散液を作製し、これを超音波で十分に分散させて試料とする。ディスク・セントリフュージ装置 (英国 Joyes Lobe 1 社製) を  $8000 rpm$  の回転数に設定し、スピン液 ( $2 wt\%$  グリセリン水溶液) を  $10 ml$  加えたのち、 $1 ml$  のバッファー液 ( $20 vol\%$  エタノール水溶液) を注入する。ついで、カーボンブラック分散液  $0.5 ml$  を注射器で加えて遠心沈降を開始し、同時に記録計を動作させて光学的にカーボンブラックアグリゲートのストークス相当径の分布曲線を作成する。得られた分布曲線における最大頻度のストークス相当径を  $D_{st}$  モード径 ( $nm$ ) とし、最大頻度の  $50\%$  の頻度が得られる大小 2 点のストークス相当径の差を  $\Delta D_{st} (nm)$  とする。この測定法による I R B #6 の  $D_{st}$  モード径は  $92 nm$ 、 $\Delta D_{st}$  は  $68 nm$  である。

【0011】本発明の特性を備えるファーンエスカーボンブラックは、炉頭部に接線方向空気供給口と炉軸方向に装着された燃焼バーナーを備える燃焼室と、該燃焼室と同軸的に連設された原料油噴射ノズルを有する多段の狭径反応室および広径反応室とにより構成されるオイルファーンエス炉を用い、原料油の分割導入条件、燃料油および空気の供給量、酸素ガスの添加条件などを調整することによって製造することができる。

【0012】上記のファーンエスカーボンブラックは、常法に従って天然ゴム、スチレンブタジエンゴム、ポリブタジエンゴム、イソprene ゴム、ブチルゴム、その他常用のカーボンブラックで補強可能な各種ゴム、混合ゴムなどのエラストマーに配合する。カーボンブラックの配合比率は、ゴム成分  $100$  重量部に対し  $35 \sim 100$  重量部とし、加硫剤、加硫促進剤、老化防止剤、加硫助剤、軟化剤、可塑剤等の必要成分とともに混練して本発明のゴム組成物を得る。

【0013】

【作用】本発明で特定したファーンエスカーボンブラック特性項目のうち、CTAB 比表面積  $60 \sim 110 m^2/g$  の基本粒子径範囲と DBP 吸油量  $50 \sim 90 ml/100g$  のストラクチャー範囲は通常品種のハード系領域に属し、配合ゴムに高度の補強性能と適度の発熱性を保持させるための前提条件となる。CTAB 比表面積が  $60 m^2/g$  未満であると補強性の減退が著しくなり、他方、 $110 m^2/g$  を上廻ると発熱性が増大してタイヤカーカス用として不適となる。また、DBP 吸油量が  $50 ml/100g$  未満ではゴム配合時のカーボンブラック分散が困難となって補強性能を十分に付与することができなくなり、 $90 ml/100g$  を越えると特に伸び特性の低下が顕著になる。

【0014】関係式 (1) の特性は主に発熱性を抑制する要素となるもので、( $N_2 SA - IA$ ) の値が  $5$  未満で

は発熱性の低下が不十分となり、他方、この値が15を越えると伸び特性が減退すると共にゴム配合時の粘度が高くなって加工性が悪化するようになる。関係式(2)のTintに關与する選択的特性は、カーボンブラックが強固に融着結合した凝集体(アグリゲート)性状を示す指標であって、アグリゲート基本粒子径の大きさを示すブラックネスに比べて着色力が相対的に大きい特徴を示している。そして、Tintが(ブラックネス+26)の算出値より大きい場合に十分な補強性と伸び特性の向上が付与される。関係式(3)の( $\Delta Dst/Dst$ モード径)値はカーボンブラックのアグリゲート分布幅の指標となるもので、この値が0.60~0.75の範囲を満たす場合に配合ゴムに高水準の強度特性と改善された低発熱性を付与することが可能となる。

【0015】上記のような配合ファーンエスカarbonブラックの独特な性状特性ならびに機能が総合的に作用して、タイヤカーカス用ゴム組成物としてブライルス現象を効果的に軽減し、苛酷な走行条件下での安定性と耐久性を大幅に改善することが可能となる。

【0016】

【実施例】

実施例1~3、比較例1~3、参考例1~2

\* 炉頭部に接線方向空気供給口と炉軸方向に装着した燃焼バーナーを有する燃焼室(直径800mm、長さ1000mm)、該燃焼室と同軸的に連結され各々炉壁を貫通する原料油噴射ノズルを備える第1段狭径反応室(直径250mm、長さ500mm)、第2段狭径反応室(直径180mm、長さ300mm)、第3段狭径反応室(直径200mm、長さ300mm)、および引き続き広径反応室(直径450mm)とから構成されたオイルファーンエス炉を設置した。原料油には、比重(15/4℃)1.073、粘度(エングラー40/20℃)2.10、トルエン不溶分0.03%、相関係数(BMCI)140の芳香族炭化水素油を用い、燃料油としては、比重(15/4℃)0.903、粘度(cst/50℃)16.1、残炭分5.4%、引火点96℃の炭化水素油を用いた。

【0017】上記の反応炉、原料油および燃料油を用い、各狭径反応室に対する原料油の分割供給量、燃料油供給量、空気供給量、酸素ガス供給量等の生成条件を変えてファーンエスカarbonブラックを製造した。得られたカーボンブラックの特性を生成条件と対応させて表1に示した。また、表2には参考例1~2として市販のハード系カーボンブラック品種の特性を示した。

【0018】

【表1】

生成条件と特性	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
空気供給量(Nm <sup>3</sup> /H)	3300	3400	3500	3800	3800	3800
燃料油供給量(kg/H)	165	165	167	230	245	204
燃料霧化空気(Nm <sup>3</sup> /H)	350	350	350	400	450	400
燃料油燃焼率(%)	230	240	240	180	170	190
酸素供給量(Nm <sup>3</sup> /H)	95	110	100	60	55	0
第1段原料油量(kg/H)	502	448	454	331	647	277
第2段原料油量(kg/H)	579	456	278	244	408	116
第3段原料油量(kg/H)	150	104	151	469	0	607
CTAB(m <sup>2</sup> /g)	65	85	105	87	84	83
DBP(ml/100g)	80	60	77	62	65	66
N <sub>2</sub> SA(m <sup>2</sup> /g)	70	88	109	89	86	87
IA(mg/g)	61	80	99	79	77	77
Tint(%)	121	127	136	118	125	126
ブラックネス(%)	84	94	105	96	92	94
Dstモード径(nm)	99	76	65	75	78	79
$\Delta Dst$ (nm)	68	50	46	55	46	64
N <sub>2</sub> SA-IA	9	8	11	10	9	10
ブラックネス+26	110	120	131	122	118	120
$\Delta Dst/Dst$ モード径	0.687	0.658	0.708	0.733	0.590	0.810

【0019】

【表2】

生成条件と特性	参 考 例	
	1 <sup>(1)</sup>	2 <sup>(2)</sup>
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	83	103
DBP (ml/100g)	75	77
N <sub>2</sub> SA (m <sup>2</sup> /g)	85	106
IA (mg/g)	86	111
Tint (%)	111	118
ブラックネス (%)	90	103
Dstモード径 (nm)	78	74
ΔDst (nm)	60	59
N <sub>2</sub> SA-IA	-1	-5
ブラックネス+26	116	129
ΔDst/Dstモード径	0.769	0.797

\*ト300”]

(2) N219〔東海カーボン(株)製、“シート600”]

【0020】次に、表1および表2の各カーボンブラック試料を表3に示す配合比により天然ゴムに配合した。

【0021】

【表3】

10

表注：(1) N326〔東海カーボン(株)製、“シース\*

配 合 成 分	配合比 (重量部)
天然ゴム (RSS #1)	100
カーボンブラック	60
酸化亜鉛 (加硫助剤)	5
2,2,4-トリメチル-1,2ジヒドロキノリン (老化防止剤)	1
ステアリン酸 (分散加硫助剤)	2
硫 黄 (加硫剤)	4
ジベンゾチアジル・ジスルフィド (加硫促進剤)	1

【0022】表3の配合物を145℃の温度で40分間加硫して得られた各ゴム組成物につき各種ゴム試験をおこない、その測定結果を表4に示した。なお、ゴム特性の測定は下記によった。このうち、tanδ (損失係数)は発熱性の指標となるもので、測定値が小さくなるほど発熱度が低いことを示す。

tanδ (損失係数) ;Visco Elastic Spectrometer (岩本製作所製)を用い、次の条件で測定した。

試験片：厚さ2mm、長さ30mm、幅5mm

周波数：50Hz

動的歪率：1.2%

温 度：60℃

その他の特性；JIS K6301「加硫ゴム物理試験法」によった。

【0023】

【表4】

例No.	$\tan \delta$ 損失係数	硬 度 (JIS Hs)	300%モジ ュラス (kg/cm <sup>2</sup> )	引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	反発弾性 (%)
実施例 1	0.193	69	191	287	480	58.7
" 2	0.234	73	159	314	565	57.2
" 3	0.250	76	162	325	570	54.1
比較例 1	0.241	73	160	286	510	53.3
" 2	0.267	73	165	300	505	50.6
" 3	0.235	72	158	280	490	56.9
参考例 1	0.272	74	188	295	460	49.8
" 2	0.287	75	183	309	440	47.2

【0024】表4の結果から、実施例1～3のゴム組成物は同水準の比表面積を有しながら本発明の選択的特性要件を外れるカーボンブラック配合の比較例、参考例に比べて、引張り強さ、伸び、低発熱性の指標となる  $\tan \delta$  (損失係数) が有意に改善向上していることが認められた。

【0025】

【発明の効果】以上のとおり、本発明によれば従来技術とは異なるカーボンブラックのコロイダル性状を選択規制することによりタイヤカーカス用に好適な高度の補強性能と低発熱性を同時に兼備するゴム組成物を提供することができる。したがって、苛酷な走行条件下におけるブライルース現象は効果的に軽減され、安全性ならびに耐久性が向上する。